

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10265861 A**(43) Date of publication of application: **06.10.98**

(51) Int. Cl.

C22B 7/02
C22B 3/44
(21) Application number: **09069874**(22) Date of filing: **24.03.97**(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**(72) Inventor: **MINAMI CHIAKI**
KUBOTA HARUTOSHI(54) **METHOD FOR RECOVERING VALUABLE MATERIAL FROM SECONDARY FLY ASH**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To surely recover valuable metals from secondary fly ash of incineration at a low cost by adjusting the pH of the soln., which is obtd. by mixing the secondary fly ash and water, dissolving the valuable materials into the soln. and subjecting the soln. to a sepn. of solid from the liquid at need, then bringing metal zinc into contact with this soln., separating the soln. to cement and tailing and obtaining zinc hydroxide and aq. chloride soln. by adjusting the pH of this tailing.

SOLUTION: The most of the valuable metals in the secondary fly ash are chlorides and nearly the entire

amt. thereof relatively easily dissolves in the water. The greater part of the valuable metals and alkaline metals are, therefore, included in the aq. soln. The pH of the soln. is adjusted to 4 to 6.5 after the sepn. of the solid from the liquid and the metal zinc is brought into contact therewith to form the components electrochemically nobler than the zinc into an insoluble metal form. Consequently, lead, chromium, mercury, thallium, etc., deposit as the cement. The pH of the tailing from which the cement is separated is adjusted to 9 to 11 and while the remaining valuable metals are codeposited, the zinc is precipitated in the form of the zinc hydroxide. The soln. of the alkaline metal chlorides which do not contain harmful materials is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265861

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶C 2 2 B 7/02
3/44

識別記号

F I

C 2 2 B 7/02
3/00B
Q

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-69874

(22) 出願日 平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 南 千秋

兵庫県加古郡播磨町宮西346-4 住友金
属鉱山株式会社播磨事業所内

(72) 発明者 窪田 晴俊

兵庫県加古郡播磨町宮西346-4 住友金
属鉱山株式会社播磨事業所内

(54) 【発明の名称】 二次飛灰からの有価物の回収方法

(57) 【要約】

【課題】 有価金属を含有する焼却二次飛灰より安価、かつ確実に有価金属を回収する方法の提供を課題とする。

【解決手段】 二次飛灰と水とを混合し、有価物を溶液中に溶解させ、要すれば、次いで溶液のpHを9乃至11に調節し、固液分離した後、得た溶液のpHを4乃至6.5とし、金属亜鉛を接触させ、セメントと尾液とに分離し、次いで尾液のpHを9乃至11に調節して水酸化亜鉛と塩化物水溶液とを得る。

(2)

特開平 1 0 - 2 6 5 8 6 1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二次飛灰と水とを混合し、有価物を溶液中に溶解させ、要すれば固液分離し、得た溶液の pH を 4 乃至 6.5 とし、金属亜鉛を接触させ、セメントと尾液とに分離し、次いで尾液の pH を 9 乃至 11 に調節して水酸化亜鉛と塩化物水溶液とを得ることを特徴とする二次飛灰からの有価物の回収方法。

【請求項 2】 二次飛灰と水とを混合し、有価物を溶液中に溶解させ、次いで溶液の pH を 9 乃至 11 に調節し、固液分離した後、得た溶液の pH を 4 乃至 6.5 とし、金属亜鉛を接触させ、セメントと尾液とに分離し、次いで尾液の pH を 9 乃至 11 に調節して水酸化亜鉛と塩化物水溶液とを得ることを特徴とする二次飛灰からの有価物の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 焼却炉の焼却灰および飛灰などを熔融処理する際に発生する二次飛灰よりの有価物の回収に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より一般廃棄物の焼却に伴い発生する焼却灰や飛灰の最終処分としては埋め立て処理が行われている。近年、一般廃棄物の焼却処理量が増加しており、発生する焼却灰や飛灰等の埋め立て処理に支障が始めている。また、埋め立て自体もより管理基準の厳しい管理型埋め立てとなったこともあり、これらの焼却灰や飛灰を熔融処理し、無害化し、減容化した上で埋め立て処分をする自治体が増加してきている。

【0003】 しかし、この熔融処理時にはより高濃度に重金属が濃縮されたダスト（二次飛灰）が発生する。このような二次飛灰は、通常含有される重金属と安定な錯化合物を形成する高分子液体錯化剤を固定材として添加し、重金属を不溶態化して埋め立て処分している。しかし、この二次飛灰の主成分は水可溶性のナトリウム塩やカリウム塩であり、かつ酸性雨による重金属溶出の恐れは否定できない。

【0004】 二次飛灰中の重金属を資源として考え、回収しようとする試みがなされている。しかし、二次飛灰中の有価物を製錬すべく焼結しようとする、塩素分のほぼ全量が塩化鉛や塩化亜鉛など揮発性塩化物として焼結ガス中に分配されて排ガス洗浄に負荷がかかったり、設備材料を腐食するなどの支障があり、実用化されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記状況に鑑みなされたものであり、有価金属を含有する焼却二次飛灰より安価、かつ確実に有価金属を回収する方法の提供を課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発

明の方法は、二次飛灰と水とを混合し、有価物を溶液中に溶解させ、要すれば、次いで溶液の pH を 9 乃至 11 に調節し、固液分離した後、得た溶液の pH を 4 乃至 6.5 とし、金属亜鉛を接触させ、セメントと尾液とに分離し、次いで尾液の pH を 9 乃至 11 に調節して水酸化亜鉛と塩化物水溶液とを得るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 二次飛灰中の有価金属のほとんどは塩化物形態であり、難溶性塩化物である塩化鉛を除きほぼ全量比較的容易に水に溶解できる。よって、二次飛灰と水との混合により得られる溶液中には微量の鉛と大部分の有価金属とアルカリ金属とが含まれることになる。なお、通常この溶液は微酸性を示すことが多い。

【0008】 この溶液の pH を 9 乃至 11 に調整するのはアルカリ金属以外の成分を水酸化物とし、これら金属とアルカリ金属とを分離するためである。pH 9 未満では溶液中の重金属分が十分に水酸化物にならない。pH 11 を越えると鉛、亜鉛、銅などが可溶性の錯体塩を形成するからである。pH を調整するためのアルカリとしては、基本的には pH を所定の値にすることが出来るものであれば支障はないが、最終的に得られる廃液を蒸発濃縮し塩を回収するならば水酸化ナトリウムのような苛性アルカリが望ましく、放流するならば水酸化カルシウムを用いてもよい。なお、この工程は次工程のセメンテーション反応に支障がでないようであれば、省略することが可能である。

【0009】 固液分離後の pH 9 乃至 11 の溶液の pH を 4 乃至 6.5 とし、あるいはそのまま、溶液に金属亜鉛を接触させるのは、亜鉛より電気科学的に貴な成分を不溶性の金属形態に固定するためである。また、6 価クロムを水酸化物となり易い 3 価クロムとするためである。この結果、溶液中に残留した一部の鉛、クロム、水銀、タリウム等がセメントとして析出する。pH を 4 乃至 6.5 とするのは、pH 4 未満では金属亜鉛の化学溶解による消費が優先し、鉛、銅、カドミウム、ヒ素、水銀、セレン、タリウム等の除去が不十分となるからである。特にヒ素が多く存在する場合には、ヒ化水素ガスが発生し易く、作業環境上好ましくない。pH 6.5 を越えると、共存成分の一部が水酸化物として析出し、反応障害をきたす。

【0010】 pH 調整剤としては鉱酸が好ましい。しかし、鉛が多い場合には、硫酸を用いると鉛が硫酸鉛として析出し、反応終了までの時間が長引くため、このような場合には塩酸が特に望ましい。

【0011】 用いる金属亜鉛の形状は片状や板状の金属亜鉛でも良いが、粉末とすると反応表面積が増加して反応時間の短縮上から好ましい。また、添加量は共存する反応物質に対して 1 化学当量以上の添加量が必要とされるが、経験的ではあるが、鉛や銅に対しては 5 化学当量の添加量が好ましい。

(3)

特開平10-265861

3

【0012】発生したセメントを固液分離して得られた尾液は亜鉛を含有する。この亜鉛を除去するためpHを9乃至11とするが、この際に尾液中に残存する有価金属を共沈させつつ亜鉛は水酸化亜鉛として沈殿してくる。pH9未満では水酸化亜鉛の生成が不十分となり、pH11を越えると亜鉛は可溶性の錯体を形成する。

【0013】このとき用いるアルカリは回収が必要であれば苛性アルカリを用いることが好ましく、pH再調整後放流するのであれば、溶解性のフッ素除去の観点から水酸化カルシウムを用いることが好ましい。

【0014】以上述べたように、本発明の方法は、二次飛灰中の有価物を鉛亜鉛製錬原料として適した形態に分離回収し、主成分であるアルカリ金属塩化物を有害物を含まない塩溶液として得るものであり、この塩溶液の処理としては蒸発濃縮法により塩を回収しても良く、pHを再調整し、放流しても良い。

【0015】

【実施例】次に実施例を用いて本発明をさらに説明する。

【0016】（実施例1）乾燥量基準で主成分が塩素52.7重量%、ナトリウム22.7重量%、カリウム12.7重量%で、亜鉛が6.15重量%、鉛が1.68重量%、銅が0.63重量%、カドミウムが0.07重量%、クロムが0.17重量%、ヒ素が0.07重量%、水銀が0.0017重量%、セレンが0.0035重量%、タリウムが0.007重量%、フッ素が0.3重量%からなる二次飛灰1.0Kgを10リットルの工業用水に懸濁させ、室温にて10分間攪拌し、次いで水酸化カルシウム171gを添加してpHを10.7とし、吸引濾過装置で固液分離して水分率58.6%、湿泥量585gの中和殿物と9.6リットルのアルカリ溶液とを得た。

【0017】得られた中和殿物は乾燥量基準で塩素4.5重量%、ナトリウム8.0重量%、カリウム0.7重量%、亜鉛25.2重量%、鉛6.57重量%、銅2.59重量%、カドミウム0.26重量%、クロム0.64重量%、ヒ素0.29重量%、水銀0.0036重量%、セレン0.012重量%、タリウム0.01重量%以下、フッ素0.9重量%、カルシウム16.0重量%のものであった。

【0018】また、アルカリ溶液には塩素が54g/l、亜鉛が4.89mg/l、鉛が24.8mg/l、銅が0.62mg/l、カドミウムが0.05mg/l、クロムが3.96mg/l、ヒ素が0.30mg/l、水銀が0.26mg/l、セレンが3.6mg/l、タリウムが0.13mg/l、フッ素が5.0mg/lの割合で含まれていた。

【0019】この結果は、大部分の重金属を1/4の物量に圧縮でき、かつ塩素抽出率は約98%に及び十分な除去が図れたことを示している。

4

【0020】アルカリ溶液に、室温で表面積460cm²、重量1430gの大きさ200mm×100mm×厚さ10mmの金属亜鉛板を添加し、180分間攪拌した。その後、金属亜鉛板を引き上げ、吸引濾過してセメントと尾液とを得た。

【0021】セメントは金属亜鉛板に付着したものを含めて水分率25.6%、湿泥量0.3gであり、乾燥量基準で亜鉛7.8重量%、鉛61.9重量%銅5.5重量%のものであった。また、尾液中の重金属は亜鉛が113mg/l、鉛が0.98mg/l、クロムが0.04mg/l、ヒ素が0.09mg/l、タリウムが0.06mg/l、銅、カドミウム、セレンは0.05mg/l以下、水銀が0.0005mg/l以下となっており、反応で溶出した亜鉛以外の有価金属を固形分として得ることが出来た。

【0022】次いで、尾液に、攪拌しつつ水酸化カルシウム粉末を1.4gを添加し、pHを10.0とし、その後吸引濾過機で固液分離し、水分率74.1%、湿泥量10.8gの水酸化亜鉛と9.5リットルの塩化物水溶液とを得た。水酸化亜鉛は乾燥量基準で亜鉛41.2重量%であり、塩化物水溶液中の亜鉛は0.14mg/l、鉛、銅、カドミウム、クロム、ヒ素、セレン、タリウムはいずれも0.05mg/l以下、水銀は0.0005mg/l以下となっており、有価物は完全に除去できていることが分かった。この塩化物水溶液は硫酸で再中和すれば容易に放流できるものとなっていることがわかる。

【0023】（実施例2）実施例1で用いた二次飛灰1.0Kgを10リットルの工業用水に懸濁させ、室温にて10分間攪拌し、抽出液を得た。この抽出液はpHが4.3であり、そのままセメンテーションが可能なのであった。

【0024】この抽出液に金属亜鉛粉末を59g添加し、180分間攪拌した。その後、吸引濾過してセメントと尾液とを得た。

【0025】セメントは水分率22.1%、湿泥量98gであり、乾燥量基準で亜鉛56.7重量%、鉛22.0重量%、銅14.5重量%のものであった。また、尾液中の重金属は亜鉛が7720mg/l、鉛が0.18mg/l、クロムが0.06mg/l、タリウムが0.05mg/l、銅、カドミウム、ヒ素、セレンは0.05mg/l以下、水銀が0.0005mg/l以下となっており、反応で溶出した亜鉛以外の有価金属を固形分として得ることが出来た。

【0026】次いで、尾液に、攪拌しつつ水酸化カルシウム粉末を14gを添加し、pHを10.0とし、その後吸引濾過機で固液分離し、水分率76.4%、湿泥量762gの水酸化亜鉛と9.5リットルの塩化物水溶液とを得た。水酸化亜鉛は乾燥量基準で亜鉛42.5重量%であり、塩化物水溶液中の亜鉛は0.18mg/l、

5

鉛、銅、カドミウム、クロム、ヒ素、セレン、タリウムはいずれも 0.05 mg/l 以下、水銀は 0.0005 mg/l 以下となっており、有価物は完全に除去できていることが分かった。この塩化物水溶液は硫酸で再中和すれば容易に放流できるものとなっていることがわかる。また、濃縮分離したセメント及び水酸化亜鉛は鉛・亜鉛製錬原料として適したものとなる。

【0027】（比較例1）実施例1と同様にして得た9.6リットルのアルカリ溶液に無機凝集剤を追加した。凝集剤としては、アルカリ溶液が黄色を示しており6価クロムの共存が懸念されるため、還元剤としても効果のある硫酸第一鉄を用い、濃度 100 g/l の硫酸第一鉄溶液 20 ml を添加し、30分攪拌後発生した水酸化鉄を吸引濾過装置で固液分離した。得られた澱物は水

(4)

特開平10-265861

6

分率76.4%、湿泥量7.6gであった。また、得られた塩化物水溶液は9.6リットルであり、亜鉛が 0.07 mg/l 、鉛が 0.05 mg/l 、銅が 0.25 mg/l 、水銀が 0.16 mg/l 、タリウムが 0.14 mg/l 、カドミウム、クロム、ヒ素、セレンは 0.05 mg/l 以下となっていた。

【0028】本例では、実施例と比較して有価金属の除去効果は悪く、特に水銀は排水基準の約30倍にもなっている。

10 【0029】

【発明の効果】本発明の方法に従えば二次飛灰中の有価金属を容易に亜鉛・鉛製錬原料とすることが可能である。